

ETC 338520745

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

SAH
#5

1-29-02



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 5月30日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-159816

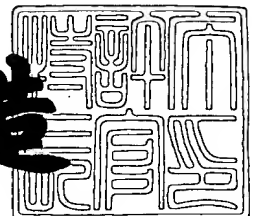
出 願 人
Applicant (s):

株式会社日本触媒

2001年 3月23日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3022500

01024us

【書類名】 特許願

【整理番号】 K0007421

【提出日】 平成12年 5月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 リサイクルポリエステルを含むポリエステル樹脂および
その製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 伊藤 宏

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町1-2-2 日比谷ダイビル 株
 式会社日本触媒内

 【氏名】 藤岡 和親

【特許出願人】

 【識別番号】 000004628

 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

 【代表者】 会田 健二

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008291

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リサイクルポリエステルを含むポリエステル樹脂およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リサイクルされたポリエステル (A) と、数平均分子量 3 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 0 の脂肪族ポリエステル (B) とを反応させて得られるポリエステル樹脂。

【請求項 2】 前記脂肪族ポリエステル (B) が、炭素数 2 ~ 6 の脂肪族ジカルボン酸成分と、炭素数 2 ~ 4 の脂肪族グリコール成分とから得られるものである、請求項 1 記載のポリエステル樹脂。

【請求項 3】 前記脂肪族ポリエステル (B) が、無水コハク酸を主成分とする環状酸無水物 (C) および酸化エチレンを主成分とする環状エーテル (D) を開環共重合して得られるものである、請求項 1 または 2 記載のポリエステル樹脂。

【請求項 4】 前記ポリエステル樹脂が生分解性ポリエステル樹脂である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

【請求項 5】 リサイクルされたポリエステル (A) と、数平均分子量 3 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 0 の脂肪族ポリエステル (B) とを、加熱状態で溶融反応させることを特徴とする、ポリエステル樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リサイクルされたポリエステル (A) と数平均分子量 3 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 0 の脂肪族ポリエステル (B) とからなることを特徴とするポリエステル樹脂およびその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

芳香族ポリエステルは、良好な機械強度、熱的特性、湿度特性、透明性、その他の多くの優れた特性から、繊維、成形材料、包装材料、磁気記録材料などの幅

広い分野で使用されているが、以下の点で解決すべき問題があり、そのうちのいくつかは問題解決が試みられている。

【0003】

第1番目に、芳香族ポリエステルはその優れた特徴から近年ますます需要が伸び、それに伴い、廃棄される芳香族ポリエステル量も急激に増加し、社会問題となっている。

【0004】

第二番目に芳香族ポリエステルは、柔軟性が乏しいため、ラッピング用フィルムなどには用いられておらず、透明性の高い軟質材料としては軟質塩化ビニルなどが主として使用されていた。軟質塩化ビニル以外では、芳香族ポリエステルの柔軟性不足を脂肪族ポリエステルやポリエーテルと共重合することで解決しようという試みもある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、芳香族ポリエステルは、腐らないため埋め立てによる処分では処分場不足となり、また、焼却処分では燃焼熱の高さから炉を傷める問題などがある。これらの問題の解決手段として使用済み芳香族ポリエステルの回収・再利用が試みられているが、再生過程での熱履歴のために若干黄色みを帯びた原料となるため再利用品でない、いわゆるバージン原料と同様の用途には使用しづらいという問題がある。

【0006】

一方、柔軟性不足の芳香族ポリエステルのかわりに使われる塩素系プラスチックは、経時的な可塑剤のブリードアウトが起こり人体に害を与える等問題点を有していた。さらに、焼却処理ではダイオキシンが発生するという環境問題を有しており軟質塩化ビニルにかわる透明性の高い軟質材料として、柔軟化ポリエステル樹脂が期待されていた。

【0007】

芳香族ポリエステルの柔軟性不足を脂肪族ポリエステルやポリエーテルと共重合することで解決しようという試みに対しては、軟質塩化ビニルよりも高価な芳

香族ポリエステルに脂肪族ポリエステルやポリエーテルを共重合することにより、更に高価になってしまうという決定的な問題を有していた。また、塩素系プラスチック、芳香族ポリエステルと脂肪族ポリエステルやポリエーテルとの共重合体いずれも腐らないため埋め立てによる処分では処分場不足になるという問題点は芳香族ポリエステルと同様である。

【0008】

そこで、本発明の目的は、これらの従来技術の欠点を解消せしめ、生分解することにより廃棄物問題を解決し、可塑剤のブリードアウトが少なく、柔軟性を有し、リサイクルされたポリエステルを使うことにより安価で経済的なポリエステル樹脂を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる現状を鑑み、上記問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、リサイクルされたポリエステル（A）と数平均分子量3000～300000の脂肪族ポリエステル（B）とを反応させて得られるポリエステル樹脂を開発することにより上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0010】

本発明に用いるリサイクルされたポリエステル（A）としては、加熱溶融状態で成形機や紡糸装置を通過させた履歴を有するものあるいはポリエステル製造施設内などで発生するバージン原料の再生品などである。

【0011】

このようなりサイクルされたポリエステル（A）のポリエステルは、主としてテレフタル酸と炭素数2以上のグリコールを用いて、公知の方法により得られたものである。テレフタル酸以外の多塩基酸としては、例えばイソフタル酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸、1，4-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸などが挙げられ、これらを小割合共重合したものであっても良い。炭素数2以上のグリコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジ

オール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール等が挙げられる。これらのうちで、得られる芳香族ポリエステルの融点、経済性を考慮するとテレフタル酸とエチレングリコール、テレフタル酸と1, 4-ブタンジオールの組合せが好ましい。

【0012】

上記如き芳香族ポリエステルは、更に二無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールの如き三官能以上の多官能化合物の一種以上を、必要により少量共重合したポリエステルであっても良い。

【0013】

このようにして得られたポリエステルは必要により、さらに種々の鎖延長剤と反応させて高分子量化しても良い。

【0014】

鎖延長剤と反応させる方法は、工程が多段階になったり、未反応の鎖延長剤が安全性に悪影響したり経時的な物性の変化の原因になったり、使用した鎖延長剤がフィルムのフィッシュアイの原因になったりして工業的に不利な点がある。鎖延長剤としては、後述するイソシアナート、エポキシ、アジリジン、オキサゾリン、多価金属化合物、多官能酸無水物、リン酸エステル、亜リン酸エステル等が挙げられ、一種、または二種以上を組み合わせてもよい。

【0015】

本発明に用いる脂肪族ポリエステル(B)の具体的製造方法は特に限定されないが、通常脂肪族ポリエステル樹脂を得る方法としては、

- (i) 多塩基酸（あるいはそのエステル）とグリコールを重縮合する方法
 - (ii) ヒドロキシカルボン酸（あるいはそのエステル）を重縮合する方法
 - (iii) 環状酸無水物と環状エーテルを開環重合する方法
 - (iv) 環状エステルを開環重合する方法
- 等が挙げられる。

【0016】

- (i) の方法で用いられる多塩基酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、

スベリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、ダイマー酸あるいはそれらのエステル等が挙げられ、グリコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール等が挙げられる。また、グリコール成分の一部としてポリオキシアルキレングリコールを使用することも可能であり、例えばポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコールおよびこれらの共重合体が例示される。これらのうちで、得られる脂肪族ポリエステル(B)の融点、生分解性、経済性を考慮するとコハク酸とエチレングリコール及び／またはコハク酸と1, 4-ブタンジオールの組合せが好ましい。脂肪族ポリエステル(B)の製造に際しては多塩基酸(あるいはそのエステル)成分およびグリコール成分の全量を初期混合し反応させてもよく、または反応の進行にともなって分割して添加してもさしつかえない。重縮合反応としては通常のエステル交換法またはエステル化法さらには両方の併用によっても可能であり、また必要により反応容器内を加圧または減圧にすることにより重合度を上げることができる。エステル交換反応には通常、少量の触媒を用いる必要がある。触媒としては、通常用いられているものであれば特に制限はないが、Ti、Ge、Zn、Fe、Mn、Co、Zr、Hf、V、Ir、La、Ce、Li、Ca、Mg、Sn、Ba、Ni等の有機金属化合物、有機酸塩、金属アルコキシド、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物が挙げられる。触媒の使用量は、通常得られる脂肪族ポリエステル(B)100重量部に対して、0.001~5重量部であり、このましくは0.01から0.5重量部である。

【0017】

(ii)の方法で用いられるヒドロキシカルボン酸としては、例えばグリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピオン酸、3-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、5-ヒドロキシ吉草酸、3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸、クエン酸、リンゴ酸あるいはそれらのエ

ステル等が挙げられる。重縮合反応としては通常のエステル交換法またはエステル化法さらには両方の併用によっても何らさしつかえなく、また必要により反応容器内を加圧または減圧にすることにより重合度を上げることができる。

【0018】

(iii)の方法で用いられる環状酸無水物としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水シトラコン酸、等が挙げられる。環状エーテルとしては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリン、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、テトラヒドロフラン、オキセパン、1,3-ジオキソランなどが挙げられる。これらのうちで、得られる脂肪族ポリエステルの融点、生分解性、経済性を考慮すると無水コハク酸とエチレンオキシドの組合せが好ましい。開環重合は公知の開環重合触媒を用い、溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行うことができる。

(iv)の方法で用いられる環状エステルとしては、例えば β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。開環重合は公知の開環重合触媒を用い、溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行うことができる。

【0019】

このような脂肪族ポリエステル(B)を得る方法のなかで比較的短い時間で工業的に効率よく製造できる方法として(iii)の環状酸無水物と環状エーテルを開環重合する方法が好ましい。以下、環状酸無水物と環状エーテルの開環重合についてさらに詳しく説明する。

【0020】

本発明で用いられる無水コハク酸等の環状酸無水物は、これまで単独重合しないことが知られていた。このような単独重合しない環状酸無水物に対し、重合触媒の存在下に環状エーテルを逐次的に添加して重合させることによって、実質的に酸成分とアルコール成分が交互共重合した脂肪族ポリエステル(B)が短時間で生成させ得る。

【0021】

重合は溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行うことができる。溶媒中での重合では環状酸無水物は溶媒に溶解させて用い、塊状重合では環状酸無水物を溶融させてから本発明に用いる。

【0022】

溶媒中での重合は、回分式でも連続式でも行うことができ、その際使用される溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロエタンなどの不活性溶媒をあげることができる。

【0023】

重合触媒としては、特に限定はなく、通常ポリエステルを開環重合する際に使用するものを用いる。例えばテトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラ-*i*s o-プロポキシジルコニウム、テトラ-*i*s o-ブトキシジルコニウム、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*t*-ブトキシジルコニウム、トリエトキシアルミニウム、トリ-*n*-プロポキシアルミニウム、トリ-*i*s o-プロポキシアルミニウム、トリ-*n*-ブトキシアルミニウム、トリ-*i*s o-ブトキシアルミニウム、トリ-*sec*-ブトキシアルミニウム、モノ-*sec*-ブトキシ-*i*s o-プロポキシアルミニウム、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、テトラエトキシチタン、テトラ-*i*s o-プロポキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*sec*-ブトキシチタン、テトラ-*t*-ブトキシチタン、トリ-*i*s o-プロポキシガリウム、トリ-*i*s o-プロポキシアンチモン、トリ-*i*s o-ブトキシアンチモン、トリメトキシボロン、トリエトキシボロン、トリ-*i*s o-プロポキシボロン、トリ-*n*-プロポキシボロン、トリ-*i*s o-ブトキシボロン、トリ-*n*-ブトキシボロン、トリ-*sec*-ブトキシボロン、トリ-*t*-ブトキシボロン、トリ-*i*s o-プロポキシガリウム、テトラメトキシゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウム、テトラ-*i*s o-プロポキシゲルマニウム、テトラ-*n*-プロポキシゲルマニウム、テトラ-*i*s o-ブトキシゲルマニウム、テトラ-*n*-ブトキシゲルマニウム、テトラ-*sec*-ブトキシゲルマニウム、テトラ-*t*-

ブトキシゲルマニウムなどの金属アルコキド；五塩化アンチモン、塩化亜鉛、臭化リチウム、塩化すず（IV）、塩化カドミウム、三フッ化ホウ素ジエチルエーテルなどのハロゲン化物；トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、トリイソオプチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウム；ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛などのアルキル亜鉛；トリアリルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの三級アミン；リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイタングステン酸などのヘテロポリ酸およびそのアルカリ金属塩；酸塩化ジルコニウム、オクチル酸ジルコニール、ステアリン酸ジルコニール、硝酸ジルコニールなどのジルコニウム化合物等が挙げられ、中でもオクチル酸ジルコニール、テトラアルコキシジルコニウム、トリアルコキシアルミニウム化合物が特に好ましい。重合触媒の使用量には特に制限はないが、通常環状酸無水物および環状エーテルの合計量に対して0.001～10重量%である。重合触媒の添加方法は環状酸無水物に添加しておいてもよく、環状エーテルのように逐次添加してもよい。

【0024】

重合温度は環状酸無水物と環状エーテルが反応する温度であれば特に制限はないが、10～250℃、好ましくは50～150℃、さらに好ましくは100～150℃である。反応に際して、反応容器内の圧力は反応温度および溶媒の有無や溶媒の種類によって異なるが、環状エーテルの逐次的な添加による圧力の上昇に伴う未反応環状エーテルの増加は、反応生成物中のポリエーテル成分を増やすことになり好ましくない。したがって、反応容器内の圧力は常圧～4.90MPaが好ましく、より好ましくは常圧～1.47MPaとなるように環状エーテルを添加する。

【0025】

環状エーテルの逐次添加は、環状酸無水物100重量部に対し1時間あたり環状エーテルを3～90重量部が好ましく、より好ましくは5～50重量部の割合で行なう。

【0026】

環状エーテルの添加速度が下限の3重量部より遅い場合には、反応が長時間と

なり生産性が低下するなど工業的に好ましくない。また、上限の90重量部より速い場合には、反応生成物中のポリエーテル成分が増加して融点の低い脂肪族ポリエステルしか得られなくなる。

【0027】

なお、環状エーテルの逐次添加とは、環状エーテルを一括して添加しないことであり、連続的に滴下する方法や多段階に分割して断続的に添加する方法のいずれでもよい。好ましくは添加量が経時的に大きく変動しないように連続的に添加するのがよい。

【0028】

本発明における環状酸無水物および環状エーテルの反応比率は、これらのモル比で40/60~60/40の比率となるようにするのが好ましく、残存環状酸無水物および脂肪族ポリエステルの末端カルボキシル基が脂肪族ポリエステルの物性を低下させることを考慮すると環状エーテルを過剰に添加するために40/60~49/51の比率となるようにするのがさらに好ましい。このようにすることにより、脂肪族ポリエステルの末端カルボキシル基の50%未満がカルボキシル基となり、耐熱性が向上する。

この比率の範囲をはずれると、未反応モノマーが増大して収率が低下することがある。本発明で前記モル比を考慮して決定した所定量の環状エーテルを逐次添加し終わった後、前記反応温度で重合を継続して熟成するのが好ましい。熟成反応後に重合系から生成した脂肪族ポリエステルを分離すればよい。

【0029】

(i)、(ii)、(iii)、(iv)のいずれの方法によって得られた脂肪族ポリエステルも必要により、さらにエステル交換反応で高分子量化しても良いし、種々の鎖延長剤と反応させて高分子量化しても良い。

【0030】

鎖延長剤と反応させる方法は、工程が多段階になったり、未反応の鎖延長剤が安全性に悪影響したり経時的な物性の変化の原因になったり、使用した鎖延長剤がフィルムのフィッシュアイの原因になったりして工業的に不利な点がある。

【0031】

鎖延長剤としては、イソシアナート、エポキシ、アジリジン、オキサゾリン、多価金属化合物、多官能酸無水物、リン酸エステル、亜リン酸エステル等が挙げられ、一種、または二種以上を組み合わせてもよい。

【0032】

イソシアナート化合物としては特に制限はないが、一分子中にイソシアナート基を二個以上有するものであり、例えば、トリレンジイソシアナート（「TDI」とも言う）、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート（「MDI」とも言う）、ヘキサメチレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、メタキシリレンジイソシアナート、1, 5-ナフタレンジイソシアナート、水素化ジフェニルメタンジイソシアナート、水素化トリレンジイソシアナート、水素化キシリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート等のイソシアナート化合物；スミジュールN（住友バイエルウレタン社製）の如きビュレットポリイソシアナート化合物；デスモジュールIL、HL（バイエルA. G. 社製）、コロネートEH（日本ポリウレタン工業（株）製）の如きイソシアヌレート環を有するポリイソシアナート化合物；スミジュールL（住友バイエルウレタン（株）社製）の如きアダクトポリイソシアナート化合物、コロネートHL（日本ポリウレタン社製）の如きアダクトポリイソシアナート化合物等を挙げることができる。これらは、単独で使用し得るほか、2種以上を併用することもできる。また、ブロックイソシアナートを使用しても構わない。

脂肪族ポリエステルとイソシアナート化合物との反応比率は特に限定されないが、例えば、イソシアナート化合物が有するイソシアナート基と脂肪族ポリエステルが有する水酸基との比率（NCO/OH（モル比））が0.5～3.0であることが好ましく、0.8～1.5であることがより好ましい。

【0033】

なお、脂肪族ポリエステルとイソシアネート化合物とのウレタン化反応を促進するために、必要に応じて、有機スズ化合物や第3級アミン等の公知の触媒を用いることは自由である。

エポキシ化合物としては特に制限はないが、分子中に少なくとも二個エポキシ基を有するものであり、例えば、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエー

テル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジエステルの、*o*-フタル酸ジグリシジエス、テレフタル酸ジグリシジエス、ハイドロキノンジグリシジエーテル、ビスフェノールSジグリシジエーテル、グリセロールジグリシジエーテル、ソルビトールポリグリシジエーテル、ソルビタンポリグリシジエーテル、ポリグリセロールポリグリシジエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジエーテル、ジグリセロールポリグリシジエーテル、トリグリシジトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、グリセロールトリグリシジエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジエーテルなどが挙げられる。

【0034】

エポキシ化合物との反応は、まず環状酸無水物と環状エーテルを開環重合させ、得られた脂肪族ポリエステルとエポキシ化合物を反応させる方法あるいは環状酸無水物と環状エーテルとエポキシ化合物を同時に開環反応させる方法あるいは環状酸無水物と環状エーテルとエポキシ化合物を同時に開環反応させ、さらにエポキシ化合物を反応させる方法がある。

なお、脂肪族ポリエステルとエポキシ化合物との反応を促進するために、必要に応じて、3級アミン、4級アンモニウム塩、イミダゾール化合物等の公知の触媒を用いることは自由である。

【0035】

アジリジン化合物としては特に制限はないが、例えば2,2'-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、エチレングリコール-ビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、ポリエチレングリコール-ビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、プロピレングリコール-ビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、ポリプロピレングリコール-ビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、テトラメチレングリコール-ビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、ポリテトラメチレングリコール-ビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]

、N, N' -テトラメチレンビスエチレン尿素、N, N' -ペンタメチレンビスエチレン尿素、N, N' -ヘキサメチレンビスエチレン尿素、N, N' -ヘプタメチレンビスエチレン尿素、N, N' -オクタメチレンビスエチレン尿素、N, N' -フェニレンビスエチレン尿素、N, N' -トルイレンビスエチレン尿素、N, N' -ジフェニル-4, 4' -ビスエチレン尿素、3, 3' -ジメチルジフェニル-4, 4' -ビスエチレン尿素、3, 3' -ジメトキシジフェニル-4, 4' -ビスエチレン尿素、ジフェニルメタンP, P-ビスエチレン尿素等が挙げられる。これらの一種または二種以上を用いることができる。

アジリジン化合物の使用量は脂肪族ポリエステルに対して0.001~10重量%であり、より好ましくは0.01~5重量%である。

【0036】

オキサゾリン化合物としては特に制限はないが、例えば、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロピル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2, 2' -ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2' -メチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2' -エチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2' -トリメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2' -テトラメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2' -ヘキサメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2' -オクタメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2' -エチレン-ビス-(4, 4' -ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2' -p-フェニレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2' -m-フェニレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2' -m-フェニレン-ビス-(4, 4' -ジメチル-2-オキサゾリン)、ビス-(2-オキサゾリニルシクロヘキサン)スルフィド、ビス-(2-オキサゾリニルノルボルナン)スルフィド等が挙げられる。これらの中から一種または二種以上を用いることができる。さらに好ましくは2, 2' -m-フェニレン-ビス-(2-オキサゾリン)、ビス-(2-オキサゾリニルノルボルナン)スルフィドである。

脂肪族ポリエステルとオキサゾリン化合物との反応比率は特に限定されないが、例えば、オキサゾリン化合物が有する2-オキサゾリン基(Ox)と脂肪族ポ

リエステルが有するカルボキシル基 (COOH) との比率 (Ox/COOH (モル比)) が 0.5~10.0 であることが好ましく、0.8~5.0 であることがより好ましい。

【0037】

なお、脂肪族ポリエステルとオキサゾリン化合物との反応を促進するために、必要に応じて、酸性化合物のアミン塩等の公知の触媒を用いることは自由である。

【0038】

多価金属化合物としては特に制限はないが、2価以上の有機金属化合物、金属塩および/または金属アルコキシドなどが挙げられる。

【0039】

2価以上の有機金属化合物および/または金属塩の好ましい金属としては、亜鉛、カルシウム、銅、鉄、マグネシウム、コバルト、バリウムなどが挙げられる。さらに好ましくは中和後、反応系中から多価金属化合物の対アニオンを揮発分として分離・回収できる亜鉛 (II) アセチルアセトネート、酢酸亜鉛、蟻酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、炭酸亜鉛などが挙げられる。

金属アルコキシドとしてはアルミニウムイソプロポキシド、モノ-sec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムエチレート、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ (2-エチルヘキシルオキシ) チタン、テトラステアリルオキシチタンなどが挙げられる。

【0040】

脂肪族ポリエステルと多価金属化合物との反応比率は特に限定されないが、脂肪族ポリエステル末端のカルボキシル基と2価以上の有機金属化合物および/または金属塩との中和反応の場合、例えば、金属化合物と脂肪族ポリエステルが有するカルボキシル基との比率 (金属化合物/ COOH (モル比)) が 0.1~2.0 であることが好ましく、0.2~1.2 であることがより好ましい。

【0041】

脂肪族ポリエステル末端の水酸基と金属アルコキシドとの反応の場合、例えば、金属化合物と脂肪族ポリエステルが有する水酸基との比率 (金属化合物/ OH

(モル比)) が 0.1~2.0 であることが好ましく、0.2~1.2 であることがより好ましい。

【0042】

多官能酸無水物としては特に制限はないが、例えば、二無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、無水マレイン酸単独重合体、無水マレイン酸-酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸-エチレン共重合体、無水マレイン酸-イソブチレン共重合体、無水マレイン酸-イソブチルビニルエーテル共重合体、無水マレイン酸-アクリロニトリル共重合体、無水マレイン酸-スチレン共重合体などが挙げられる。

【0043】

多官能酸無水物との反応は、まず環状酸無水物と環状エーテルを開環重合させ、得られた脂肪族ポリエステルと多官能酸無水物を反応させる方法あるいは環状酸無水物と環状エーテルと多官能酸無水物を同時に開環反応させる方法あるいは環状酸無水物と環状エーテルと多官能酸無水物を同時に開環反応させ、さらに多官能酸無水物を反応させる方法がある。

多官能酸無水物の使用量は脂肪族ポリエステルに対して 0.001~10 重量%であり、より好ましくは 0.01~5 重量%である。

【0044】

リン酸エステルまたは亜リン酸エステルとしては特に制限はないが、ジエステル、トリエステルいずれでもよくエステル基としては例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、2-エチルヘキシルなどが挙げられるが反応性、経済性を考慮するとメチル、エチル、フェニルが好ましい。

リン酸エステルまたは亜リン酸エステルの使用量は脂肪族ポリエステルに対して 0.001~10 重量%であり、より好ましくは 0.01~5 重量%である。

鎖延長剤と脂肪族ポリエステルの反応温度は 20~250℃ が好ましく、より好ましくは 100~200℃ である。

鎖延長剤と脂肪族ポリエステルとの反応方法は特に制限はないが、脂肪族ポリエステルを適当な溶媒に溶かして鎖延長剤と反応させる方法、脂肪族ポリエステ

ルを加熱溶融させて鎖延長剤と反応させる方法などが挙げられる。

【0045】

本発明の脂肪族ポリエステル（B）は、数平均分子量が3000～300000であることが必須の要件であるが、好ましくは25000～200000、更に好ましくは40000～150000である。

【0046】

本願のポリエステル樹脂は、脂肪族ポリエステル（B）とリサイクルされたポリエステル（A）を溶融反応させて得られるものである。溶融反応としては、エステル交換反応、種々の鎖延長剤との反応が挙げられる。鎖延長剤と反応させる方法は、工程が多段階になったり、未反応の鎖延長剤が安全性に悪影響したり経時的な物性の変化の原因になったり、使用した鎖延長剤がフィルムのフィッシュアイの原因になったりして工業的に不利である。

【0047】

溶融反応の際に脂肪族ポリエステル（B）とポリエステル（A）のランダム化反応による物性低下を防ぐためには脂肪族ポリエステル（B）の数平均分子量は望ましくは3000以上必要である。これよりも低くなるとランダム化による物性低下が著しくなる。熱的な劣化や強度などを考慮すると脂肪族ポリエステル（B）の数平均分子量は25000以上が好ましく、40000以上が更に好ましい。また、数平均分子量を300000以上にするには反応に長時間要し、工業的に不利である。長時間反応することで分解等により生成する揮発分が多くなるので、数平均分子量は300000以下であり、200000以下が好ましく、150000以下が更に好ましい。

【0048】

溶融反応は反応せしめるリサイクルされたポリエステル（A）の種類、脂肪族ポリエステル（B）の種類、その末端基の濃度、鎖延長剤の種類、反応系内の水分率等種々の条件により異なるが一般的には、窒素気流中、150℃以上、好ましくは200℃以上、更に好ましくは250℃以上、加圧または減圧または常圧下の何れかで行われる。

【0049】

鎖延長剤としては、前記のイソシアナート、エポキシ、アジリジン、オキサゾリン、多価金属化合物、多官能酸無水物、リン酸エステル、亜リン酸エステル等が挙げられ、一種、または二種以上を組み合わせてもよい。

【0050】

脂肪ポリエステル（B）とポリエステル（A）の反応比率は特に制限はないが、脂肪族ポリエステルと芳香族ポリエステルの重量比で5/95～95/5となるようにするのが好ましい。脂肪族ポリエステルがこの範囲より少ないと柔軟化の効果が少なくなり好ましくない。またこの範囲より多いと融点が低くなり好ましくない。

【0051】

さらに生分解性を考慮すると、脂肪族ポリエステル（B）とポリエステル（A）の反応比率は脂肪族ポリエステルと芳香族ポリエステルの重量比で51/49～95/5となるようにするのが好ましく、より好ましくは65/35～95/5、さらにより好ましくは75/25～95/5となるようにする。

【0052】

本発明のポリエステル樹脂を得るためには、公知の装置を用いることができる。

【0053】

縦型反応装置では、ヘリカルリボン翼や螺旋状変形バッフルの付いた反応釜を挙げることができる。

【0054】

横型反応装置では、変形翼を連ねた攪拌軸を並べて配置した横型1軸或いは2軸混練装置を挙げることができる。

【0055】

また、バッチ式あるいは連続式でも良い。バッチ式としては例えば、マックスブレンド翼式リアクタ（住友重機械工業（株）製）、スーパーブレンド翼式リアクタ（住友重機械工業（株）製）、逆円錐リボン翼式リアクタ（三菱重工業（株）製）、ねじり格子翼式リアクタ（（株）日立製作所製）を挙げることができる。連続式では例えばバイボラック（住友重機械工業（株）製）、日立メガネ翼重

合機（（株）日立製作所製）、日立格子翼重合機（（株）日立製作所製）、セルフクリーニング式リアクタ（三菱重工業（株）製）、横型二軸式リアクタ（三菱重工業（株）製）、KRCニーダー（（株）栗本鉄工所製）、TEX-K（（株）日本製鋼所製）やプラスチックの押出成形あるいは脱揮等に広く用いられている一軸又は二軸の押出機等を挙げることができる。特にこの中で、脂肪族ポリエステル（B）とリサイクルされたポリエステル（A）を熔融反応せしめるには、2軸混練装置を使用するのが最も好ましい。

【0056】

本発明で言う柔軟化とは、脂肪族ポリエステル（B）とポリエステル（A）の反応によって得られたポリエステル樹脂を260℃、1470N/cm²、2分間の条件で圧縮成形機により厚さ0.2mmのフィルムを作成し、ASTM-D882-90（A法）に準じて引張弾性率を測定したときの値が0.98～9800N/mm²、好ましくは9.8～980N/mm²、より好ましくは98～980N/mm²であること言う。引張弾性率が0.98N/mm²未満の場合、適度な腰がなくなり取り扱いにくい。引張弾性率が9800N/mm²を超える場合、柔軟性がなくなり包装材料としての特徴がなくなる。

【0057】

脂肪族ポリエステル（B）とポリエステル（A）のランダム化反応の抑制・防止にリン系化合物、硫黄エステル系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物を必要により添加することができる。

【0058】

このようにして得られたポリエステル樹脂に、必要に応じて他の成分、例えば結晶核剤、顔料、染料、耐熱剤、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、帯電防止剤、安定剤、充填剤、強化材、難燃剤、可塑剤、他の重合体を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

【0059】

本発明のポリエステル樹脂は、未反応として残存しているリサイクルされたポリエステル（A）、脂肪族ポリエステル（B）、または上記結晶核剤などの添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で併用した、ポリエステル樹脂組成物とい

う形で使用することができる。その際、ポリエステル樹脂組成物中のポリエステル樹脂の占める割合は、80重量%以上が好ましく、さらに好ましくは90重量%以上である。

【0060】

本発明のポリエステル樹脂は、環境に負荷が少なく、成形性も良好であるので、押し出し成形、射出成形、中空成形、真空成形等の通常の成型方法に適用することができ、各種部品、容器、資材、器具、フィルム、シート、繊維等の成型品とすることができる。

【0061】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、例中の部は重量部を表わす。実施例で実施した評価方法は以下の通りである。結果をまとめて表1に示した。

【0062】

(分子量)

ゲルパーミエーションクロマトグラフを用いてポリスチレン換算の数平均分子量を測定した。

【0063】

(融点)

DSC (セイコー電子工業社製SSC5200型)を用いて、サンプル20mgを窒素気流下で280℃、5分間溶融保持し、ついで液体窒素で急冷した。このサンプルを6℃/分の速度で昇温する過程で結晶溶融に基づく吸熱ピーク温度を融点とした。

【0064】

(引張試験)

260℃、1470N/cm²、2分間の条件で圧縮成形機により厚さ0.2mmのフィルムを作成し、ASTM-D882-90 (A法) に準じて破断強度、破断伸度、引張弾性率を測定した。

【0065】

(生分解性試験)

260℃、1470N/cm²、2分間の条件で圧縮成形機により厚さ0.2mmのフィルムを作成した。得られたフィルムを土壌を仕込んだプランター中に埋設して、一日一回散水し23℃、相対湿度65%の恒温恒湿室中に保存した。所定時間毎にフィルムをとりだし、水洗後、表面についた水分を乾燥させて、重量を測定し、次式により生分解率を算出した。

なお、土壌は箕面市小野原および吹田市西御旅町で採取したもの、腐葉土を3:1:3の割合で混合したものを使用した。

【0066】

生分解率(%) = 所定時間後のフィルム重量 / 埋設前のフィルム重量

(実施例1)

オートクレーブに無水コハク酸216.0部、トルエン108.0部およびオクチル酸ジルコニール溶液(ジルコニウム含有率12重量%)2.47部を加え、窒素置換を行った。次いで攪拌下にオートクレーブを徐々に130℃まで昇温して無水コハク酸を溶融し、同温度でオートクレーブ内の圧力を0.29~0.82MPaに維持しながら、酸化エチレン133.1部を1時間あたり26.6部の添加速度で5.0時間にわたって連続的に導入した。酸化エチレン導入後130℃で1.0時間熟成反応を行ってから内温を130℃に維持したまま系を常圧にもどし、窒素ブロー後、系内を133Paまで減圧することにより、脂肪族ポリエステル(1)を得た。GPC測定による数平均分子量は16400、DSCによる融点は98℃であった。

【0067】

得られた脂肪族ポリエステル(1)75.0部とリサイクルされたポリエステル(1)(よのペットボトルリサイクル(株)製)25.0部をフラスコに仕込み、窒素気流中、13.3~26.6Paの減圧下、280℃の条件で1.0時間反応させ、ポリエステル樹脂(1)を得た。

【0068】

(実施例 2)

実施例 1 で得られた脂肪族ポリエステル (1) 67.0 部とリサイクルされたポリエステル (1) (よのペットボトルリサイクル (株) 製) 33.0 部をフラスコに仕込み、窒素気流中、13.3~26.6 Pa の減圧下、280℃の条件で 1.0 時間反応させ、ポリエステル樹脂 (2) を得た。

【0069】

(実施例 3)

実施例 1 で得られた脂肪族ポリエステル (1) 51.0 部とリサイクルされたポリエステル (1) (よのペットボトルリサイクル (株) 製) 49.0 部をフラスコに仕込み、窒素気流中、13.3~26.6 Pa の減圧下、280℃の条件で 1.0 時間反応させ、ポリエステル樹脂 (3) を得た。

【0070】

(実施例 4)

実施例 1 で得られた脂肪族ポリエステル (1) 25.0 部とリサイクルされたポリエステル (1) (よのペットボトルリサイクル (株) 製) 75.0 部をフラスコに仕込み、窒素気流中、13.3~26.6 Pa の減圧下、280℃の条件で 1.0 時間反応させ、ポリエステル樹脂 (4) を得た。

【0071】

(実施例 5)

100 リットルのオートクレーブに無水コハク酸 35.2 部、トルエン 17.1 部およびオクチル酸ジルコニール溶液 (ジルコニウム含有率 12 重量%) 0.401 部を加え、窒素置換を行った。次いで攪拌下にオートクレーブを徐々に 130℃まで昇温して無水コハク酸を溶融し、同温度でオートクレーブ内の圧力を 0.29~0.66 MPa に維持しながら、酸化エチレン 17.82 部を 1 時間あたり 3.56 部の添加速度で 5.0 時間にわたって連続的に導入した。酸化エチレン導入後 130℃で 1.0 時間熟成反応を行ってから内温を 130℃に維持したまま系を常圧にもどし、窒素ブロー後、トルエンを脱揮、系内を 133 Pa まで減圧することにより、重合生成物を得た。GPC 測定による数平均分子量は 18000、DSC による融点は 98℃であった。

【0072】

引き続き、得られた重合生成物 50.0 部を窒素化で別の 100 L SUS 製反応器に移し、ヘキサメチレンジイソシアネート 1.14 部を加え、ジャケット温度 180℃ の条件で 1.5 時間反応させ、脂肪族ポリエステル (5) を得た。GPC 測定による数平均分子量は 72000 であった。

【0073】

得られた脂肪族ポリエステル (5) 75.0 部とリサイクルされたポリエステル (1) (よのペットボトルリサイクル (株) 製) 25.0 部をフラスコに仕込み、窒素気流中、13.3~26.6 Pa の減圧下、280℃ の条件で 1.0 時間反応させ、ポリエステル樹脂 (5) を得た。

【0074】

(実施例 6)

実施例 5 で得られた脂肪族ポリエステル (5) 67.0 部とリサイクルされたポリエステル (1) (よのペットボトルリサイクル (株) 製) 33.0 部をフラスコに仕込み、窒素気流中、13.3~26.6 Pa の減圧下、280℃ の条件で 1.0 時間反応させ、ポリエステル樹脂 (6) を得た。

【0075】

(比較例 1)

実施例 1 で得られた脂肪族ポリエステル (1) 3.0 部とリサイクルされたポリエステル (1) (よのペットボトルリサイクル (株) 製) 97.0 部をフラスコに仕込み、窒素気流中、13.3~26.6 Pa の減圧下、280℃ の条件で 1.0 時間反応させ、比較ポリエステル樹脂 (3) を得た。

【0076】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
脂肪族ポリエステル : 芳香族ポリエステル (重量比)	75:25	67:33	51:49	25:75	75:25	67:33	3:97	リサイクルされたポリ エステル (1)
融点 (°C)	---	---	---	---	---	---	240	256
硬さ (kgf/cm ²)	110	100	170	260	180	160	420	460
透明率 (%)	530	670	590	410	600	620	8	5
引張強度 (kgf/mm ²)	14	1.0	1.0	76	13	1.1	110	125
生分解率 (%)								
6ヶ月後	35	3	0	0	20	0	0	0
12ヶ月後	100	14	0	0	85	10	0	0
24ヶ月後		48	1	0	100	42	0	0
36ヶ月後		100	26	2		75	0	0
48ヶ月後			66	3		100	0	0
60ヶ月後			93	3			0	0

【0077】

【発明の効果】

本発明の樹脂は、生分解することにより廃棄物問題を解決し、可塑剤のブリードアウトが少なく、柔軟性を有し、リサイクルされたポリエステルを使うことにより安価で経済的なポリエステル樹脂として包装材料や日用雑貨品等に有効に使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 生分解することにより廃棄物問題を解決し、可塑剤のブリードアウトが少なく、柔軟性を有し、リサイクルされたポリエステルを使うことにより安価で経済的なポリエステル樹脂を提供する。

【構成】 本発明は、リサイクルされたポリエステル（A）と数平均分子量 3 0 0 0 ～ 3 0 0 0 0 0 の脂肪族ポリエステル（B）とからなることを特徴とするポリエステル樹脂および製造方法に関する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 1991年 6月11日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏 名 株式会社日本触媒
2. 変更年月日 2000年12月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏 名 株式会社日本触媒